

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10088354 A

(43) Date of publication of application: 07.04.98

(51) Int. Cl

C23C 16/44  
C30B 29/22  
H01B 12/06  
H01B 13/00  
// C30B 25/14

(21) Application number: 08246657

(22) Date of filing: 18.09.96

(71) Applicant: FUJIKURA LTD CHUBU ELECTRIC POWER CO INC

(72) Inventor: ONABE KAZUNORI  
SADAKATA NOBUYUKI  
SAITO TAKASHI  
NAGAYA SHIGEO  
SHIMONOSONO TAKAAKI

(54) RAW MATERIAL SOLUTION EVAPORATION SYSTEM FOR CVD

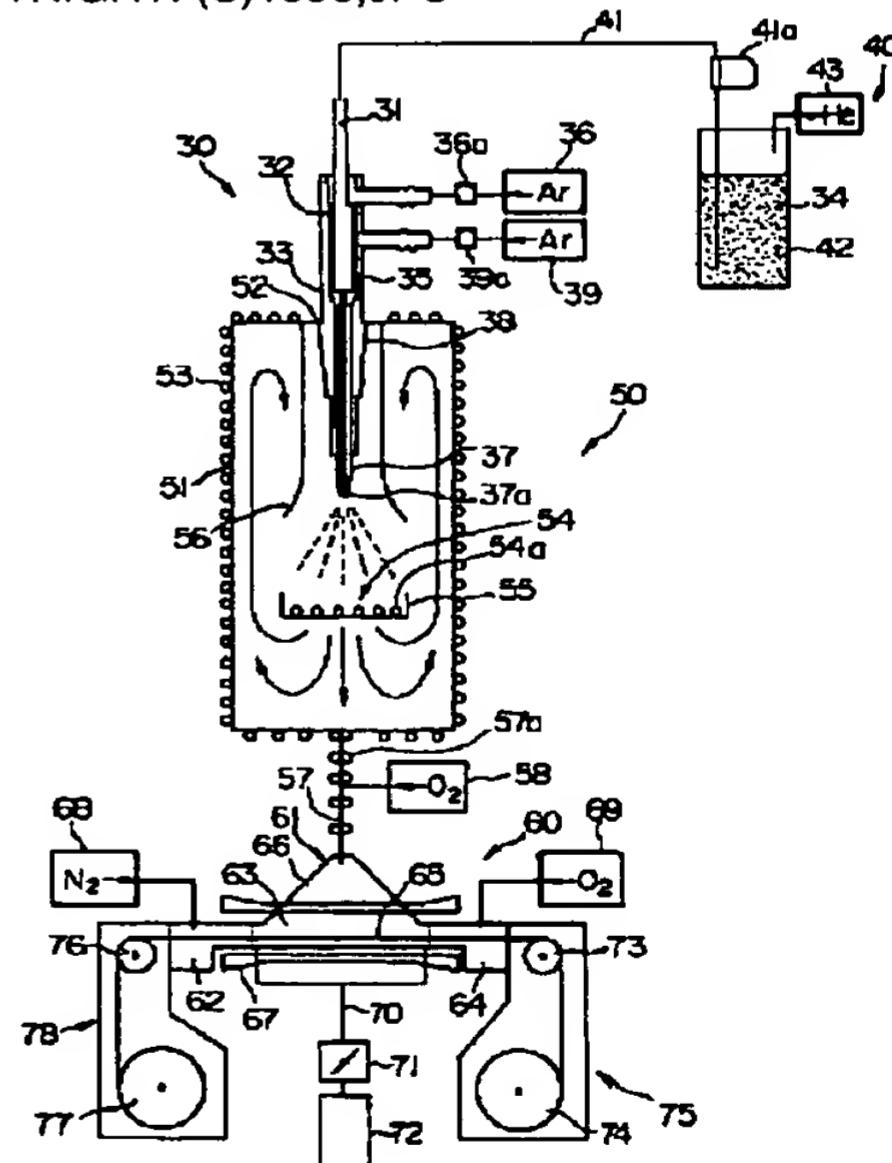
for CVD disposed in the evaporator body.

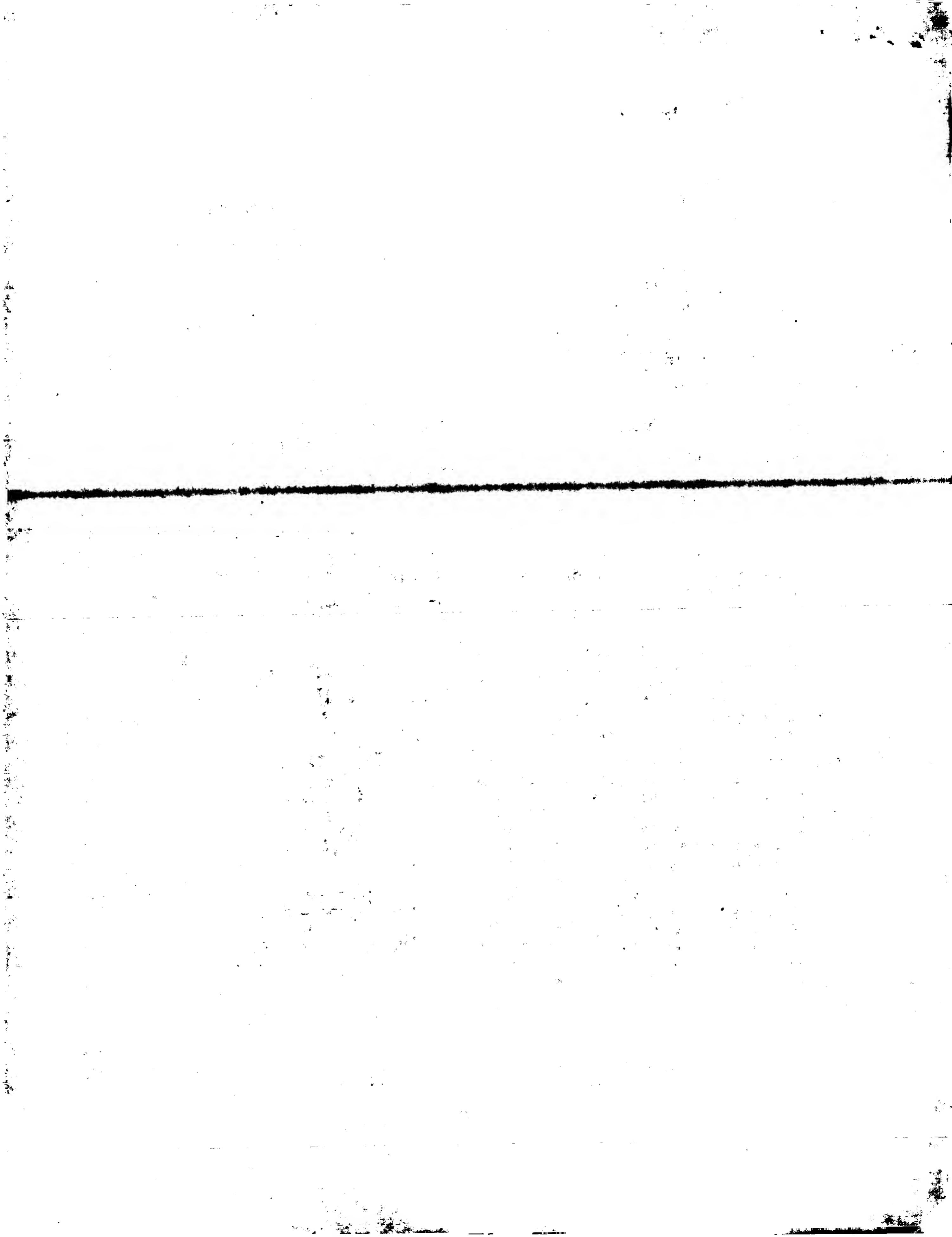
COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a raw material soln. evaporation system for CVD with which the improvement in film formation efficiency is possible and the formation of thin films, such as oxide superconducting thin films, having stable characteristics, such as film quality, is possible.

SOLUTION: This raw material soln. evaporation 50 for CVD has a vessel-like evaporator body 51 which has a mounting port 52 for disposing a blow-off port 37a of a raw material soln. supply device 30 for CVD for spraying a mist- like raw material soln. 34, a first heating means 53 which is disposed on the outside of this evaporator body 51 and heats the inside of the evaporator body 51, a second heating means 54 which is disposed in front of the blow-off port 37a disposed in the evaporator body 51 and evaporates the mist-like raw material soln. 34 and a cover which is disposed in the mounting port of the evaporator body and prevents the evaporated raw material soln. from arriving at the blow-off port of the raw material soln. supply device





(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-88354

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 4 月 7 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C23C 16/44			C23C 16/44	C
C30B 29/22	501		C30B 29/22	501 E
H01B 12/06	ZAA		H01B 12/06	ZAA
13/00	565		13/00	565 D
// C30B 25/14			C30B 25/14	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平 8-246657  
(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 9 月 18 日

(71) 出願人 000005186  
株式会社フジクラ  
東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号  
(71) 出願人 000213297  
中部電力株式会社  
愛知県名古屋市東区東新町 1 番地  
(72) 発明者 尾鍋 和憲  
東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会  
社フジクラ内  
(72) 発明者 定方 伸行  
東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会  
社フジクラ内  
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武

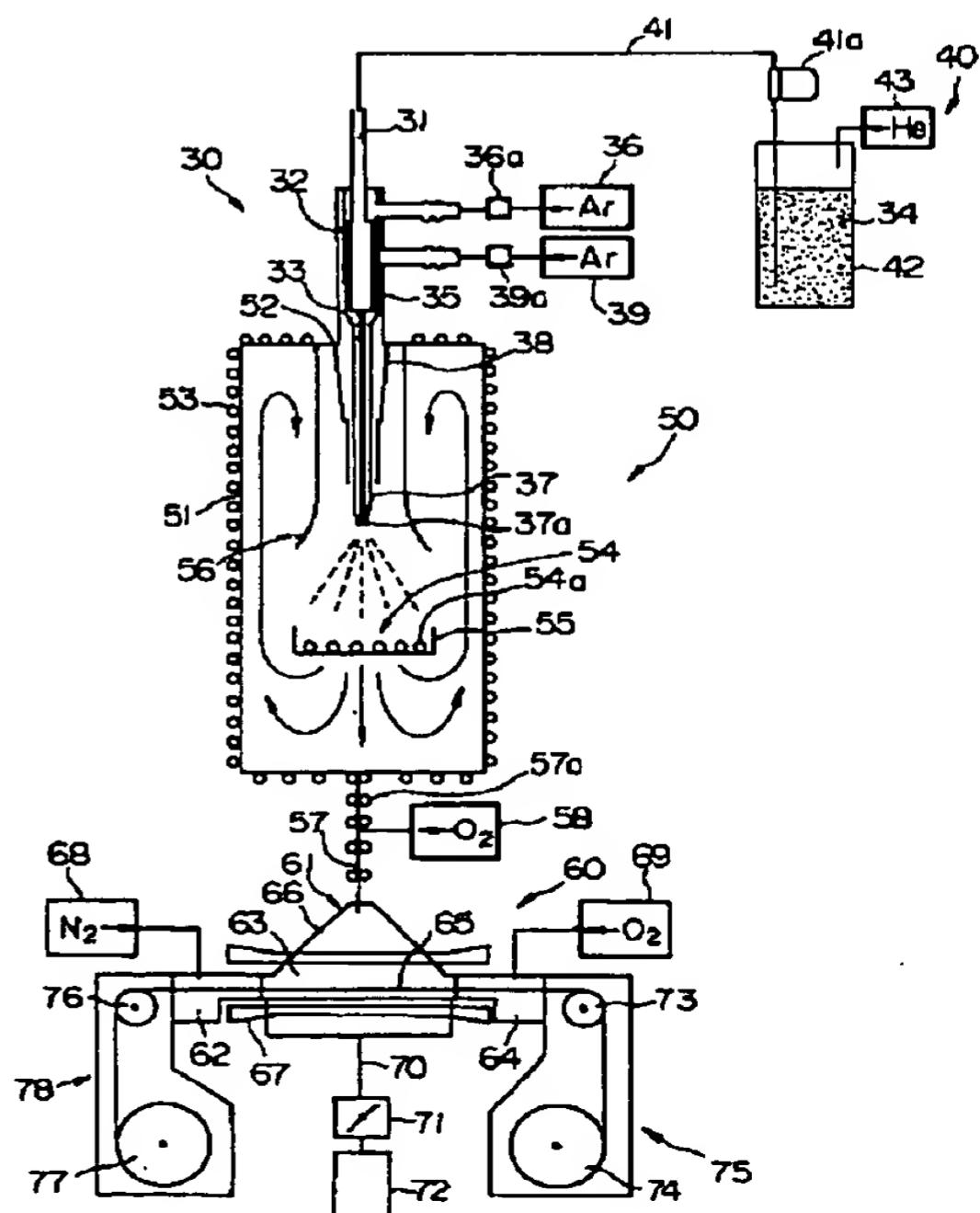
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CVD 用原料溶液気化装置

(57) 【要約】

【課題】 成膜効率の向上が可能で、膜質等の特性の安定した酸化物超電導薄膜などの薄膜を形成することができる CVD 用原料溶液気化装置の提供。

【解決手段】 ミスト状の原料溶液 34 を噴霧する CVD 用原料溶液供給装置 30 の吹き出し口 37a を配設するための取り付け口 52 を有する容器状の気化器本体 51 と、該気化器本体 51 外部に配設され、該気化器本体 51 内部を加熱するための第一の加熱手段 53 と、該気化器本体 51 内に配設された吹き出し口 37a の前方に設けられ、ミスト状の原料溶液 34 を気化するための第二の加熱手段 54 と、気化器本体の取り付け口に設けられ、気化器本体内に配設される CVD 用原料溶液供給装置の吹き出し口に気化した原料溶液が到達するのを防止するカバーが備えられてなる CVD 用原料溶液気化装置 50。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ミスト状の原料溶液を噴霧するCVD用原料溶液供給装置の吹き出し口を配設するための取り付け口を有する容器状の気化器本体と、該気化器本体外部に配設され、該気化器本体内部を加熱するための第一の加熱手段と、該気化器本体内に配設されたCVD用原料溶液供給装置の吹き出し口の前方に設けられ、ミスト状の原料溶液を気化するための第二の加熱手段を少なくとも備えてなるものであることを特徴とするCVD用原料溶液気化装置。

【請求項2】気化器本体内に配設されるCVD用原料溶液供給装置の吹き出し口に気化した原料溶液が到達するのを防止するカバーが、前記気化器本体の取り付け口に設けられていることを特徴とする請求項1記載のCVD用原料溶液気化装置。

【請求項3】前記気化器本体内に吹き出し口が配設されるCVD用原料溶液供給装置は、内部に原料溶液が供給される筒状の原料溶液供給部と、該供給部の外周を取り囲んで設けられ、前記原料溶液供給部との隙間に前記原料溶液を霧化するためのアトマイスガスが供給される筒状で先端より状のアトマイスガス供給部を備えてなるものであることを特徴とする請求項1又は2記載のCVD用原料溶液気化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学気相蒸着法(以下、CVD法という)によって酸化物超電導体などの酸化物材料を基材上に成膜する薄膜形成装置に備えられるCVD用原料溶液気化装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、臨界温度( $T_c$ )が液体窒素温度(約77K)よりも高い酸化物超電導体として、例えば、Y-Ba-Cu-O系、Bi-Sr-Ca-Cu-O系、Tl-Ba-Ca-Cu-O系などの酸化物超電導体が発見されている。そして、これらの酸化物超電導薄膜は、電力ケーブル、マグネット、エネルギー貯蔵、発電機、医療機器、電流リード等の分野に利用する目的で種々の研究が進められている。このような酸化物超電導体の製造方法の一つとして、化学気相蒸着法(CVD法)等の薄膜形成手段によって基材表面に酸化物超電導薄膜を成膜する方法が知られている。この種の薄膜形成手段により形成した酸化物超電導薄膜は、臨界電流密度( $J_c$ )が大きく、優れた超電導特性を発揮することが知られている。また、CVD法のなかでも、金属錯体、金属アルコキシドなどの有機金属化合物を原料として行なうCVD法は、成膜速度が速く、短時間でより厚い膜を形成できる手段として注目されている。

【0003】このようなCVD法による酸化物超電導体の製造方法において通常使用される原料化合物としては、酸化物超電導体を構成する各元素の $\beta$ -ジケトン化

合物やシクロペンタジエニル化合物などが用いられ、例えば、Y-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体の製造用には、Y(thd), Ba(thd), またはBa(thd), ·phen, Cu(thd), 等の有機金属錯体原料(MO原料)などが使用されている(thd = 2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオノン, phen = 1,10-フェニントリノ)。これらの有機金属錯体原料は、室温で固体の原料であり、200~300°Cに加熱することにより高い昇率特性を示すが、原料の純度や、加熱時間に伴う仕込み原料の表面積変化等により昇華効率が大きく左右されるために組成制御が困難であるが、これらの固体の錯体原料はテトラヒドロフラン(THF)、イソプロパノール、トルエン、ジグリム(2,5,8-トリオキサン)等の有機溶媒に溶かして原料溶液として用いられていた。

【0004】これらの原料溶液は、後述するようにさらに気化装置で加熱気化させてキャリアガスとともに反応チャンバに送り込まれ、この反応チャンバ内で化学反応を生じさせ、反応チャンバ内に設置した基材の表面に反応生成物を堆積させることで目的のY-Ba-Cu-O系酸化物超電導体を得ることができる。ところで、有機溶媒に有機金属錯体原料を溶解したものをCVD用原料溶液として用いる場合に、そのCVD用原料溶液気化装置が問題となっていた。

【0005】図4は、酸化物超電導体の製造に用いられる従来のCVD用原料溶液気化装置を備えた酸化物超電導体の製造装置を示すものである。この酸化物超電導体の製造装置は、CVD反応装置1と、バーリング方式のCVD用原料溶液気化装置4から概略構成されている。前記CVD反応装置1は、CVD反応生成室を構成する反応チャンバ2と、酸化物超電導層を形成する長尺の基材6を移送する基材移送装置7と、ノズル8を備え、更に真空ポンプ9が接続され、外部には反応チャンバ1全体を加熱することにより基材6を加熱するヒータ10が設けられている。前記ノズル8には、接続管11を介してCVD用原料溶液気化装置4が接続されており、また、接続管12を介して酸素ガス供給源13が接続されている。

【0006】原料溶液気化装置4は、前述の有機金属錯体を有機溶媒に溶解した原料溶液14が満たされた気化器本体15と、該気化器本体15の外周部に設けられ、気化器本体15の内部を加熱するためのヒータ16と、気化器本体15内の原料溶液14中にアルゴンガス等の不活性ガスをキャリアガス供給管17を介して供給するキャリアガス供給源19を主体として構成されたものである。前記キャリアガス供給管17の上端部はキャリアガス供給源19に接続され、一方、下端部は気化器本体15内の原料溶液14中に位置するように配設されている。また、前記接続管11の反応チャンバ2と接続されてない側の端部は、気化器本体15に満たされた原料溶液14液面の上方に位置するように配設されている。

【0007】このようなバーリング方式の原料溶液気化装置4を備えた酸化物超電導導体の製造装置を用いて長尺の酸化物超電導導体を製造するには、基板移送装置7によって反応チャンバ2内に長尺の基材6を送入し、さらに反応チャンバ2の内部を真空ポンプ9により数トールに減圧するとともに、キャリアガス供給源19からアルゴンガスを気化器本体15の原料溶液14中に連続的に供給する。この際、気化器本体15内の蒸気圧に応じてヒータ16により加熱を行う。すると、気化器本体15内に満たされた原料溶液14中に気泡が発生し、この気泡に伴って液面に浮き上がった原料溶液が気化し、原料ガスが発生する。また、このとき気化器本体15内部も数トールと減圧状態となるので、気化器本体15内の原料ガスはアルゴンガスの気流により接続管11を経て反応チャンバ2に供給され、原料ガス雾囲気となる。しかし後、直ちにヒータ10で反応チャンバ2内の長尺の基材6を加熱して周囲の原料ガスを反応させ、この基材6の表面に酸化物超電導薄膜を堆積させると、酸化物超電導導体を製造することができる。

【0008】図5は、従来の酸化物超電導導体の製造装置のその他の例を示すもので、図4に示した酸化物超電導導体の製造装置と異なるところは、CVD用原料溶液気化装置が蒸気を利用した方式のものである点である。図5中符号20は、蒸気利用方式のCVD用原料溶液気化装置である。この原料溶液気化装置20が前述のバーリング方式の原料溶液気化装置4と異なるところは、キャリアガス供給管17の下端部は、原料溶液14中に位置するように配設されておらず、気化器本体15内の空隙部に位置するように配設されている点である。このような蒸気利用方式の原料溶液気化装置20を酸化物超電導導体の製造装置を用いて長尺の酸化物超電導導体を製造する方法は、キャリアガス供給源19からアルゴンガスを気化器本体15内に連続的に供給するとともに気化器本体15をヒータ16により加熱して原料溶液14を気化させることにより原料ガスを発生させる以外は前述のバーリング方式の原料溶液気化装置4を用いて製造する方法と同様にして製造することができる。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来の原料溶液供給装置を備えた酸化物超電導導体の製造装置を用いて酸化物超電導導体を製造する場合においては、酸化物超電導薄膜の成膜速度は、原料溶液14の気化速度に依存し、この原料溶液の気化速度は主にキャリアガスの流量と気化器本体15内の温度により制御することができる。ところが、成膜速度を速くするためにキャリアガスの流量を速くすると、ある速度で成膜効率は頭打ちとなってしまうため、成膜効率において不満があった。また、成膜効率を高めるためにキャリアの流量を変化させると、反応チャンバ2内の反応圧力や酸素分圧等の条件が変化してしまい、基材6の長さ方向に対して膜質や超

電導特性の安定した良好な酸化物超電導薄膜が得られない。また、気化器本体15内の温度を上げすぎると原料ガスの分解が起る等の問題が生じ、良好な酸化物超電導薄膜が得られないという欠点があった。

【0010】本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、成膜効率の向上が可能で、膜質等の特性の安定した酸化物超電導薄膜などの薄膜を形成することができるCVD用原料溶液気化装置を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明では、ミスト状の原料溶液を噴霧するCVD用原料溶液供給装置の吹き出し口を配設するための取り付け口を有する容器状の気化器本体と、該気化器本体外部に配設され、該気化器本体内部を加熱するための第一の加熱手段と、該気化器本体内に配設されたCVD用原料溶液供給装置の吹き出し口の前方に設けられ、ミスト状の原料溶液を気化するための第二の加熱手段を少なくとも備えてなることを特徴とするCVD用原料溶液気化装置を前記

課題の解決手段とした。また、請求項2記載の発明では、気化器本体内に配設されるCVD用原料溶液供給装置の吹き出し口に気化した原料溶液が到達するのを防止するカバーが、前記気化器本体の取り付け口に設けられていることを特徴とする請求項1記載のCVD用原料溶液気化装置を前記課題の解決手段とした。また、請求項3記載の発明では、前記気化器本体内に吹き出し口が配設されるCVD用原料溶液供給装置は、内部に原料溶液が供給される筒状の原料溶液供給部と、該供給部の外周を取り囲んで設けられ、前記原料溶液供給部との隙間に前記原料溶液を霧化するためのアトマイスガスが供給される筒状で先端まり状のアトマイスガス供給部を備えてなるものであることを特徴とする請求項1又は2記載のCVD用原料溶液気化装置を前記課題の解決手段とした。

【0012】本発明者は、成膜効率の向上が可能であり、基材の長さ方向に対して膜質や超電導特性の安定した酸化物超電導薄膜を形成すべく、種々の検討及び実験を重ねた結果、従来のCVD原料溶液気化装置は原料溶液の供給手段と原料溶液の気化手段との両方を備えたものに対して、原料溶液の供給手段と原料溶液の気化手段とを別個にし、この独立した原料溶液の供給手段から原料溶液の流量を制御しながら原料溶液の気化手段に送り込むことで、順次原料溶液を気化できるようすれば、前述の課題を解決できると考えた。

【0013】そこで問題となるのが、原料溶液の供給手段と原料溶液の気化手段の構成であるが、独立した原料溶液の供給手段の構成としては特願平5-2135号、特願平7-311363号にCVD用原料溶液供給装置を提案しており、本発明では独立した原料溶液の気化手段を、ミスト状の原料溶液を噴霧するCVD用原料溶液

供給装置の吹き出し口を配設するための取り付け口を有する容器状の気化器本体と、該気化器本体外部に配設され、該気化器本体内部を加熱するための第一の加熱手段と、該気化器本体内に配設されたCVD用原料溶液供給装置の吹き出し口の前方に設けられ、ミスト状の原料溶液を気化するための第二の加熱手段を少なくとも備えてなるCVD用原料溶液気化装置とすることによって、キャリアガス等のガスの流量や気化器本体内を一定に保つことができるので、膜質等の特性の安定した酸化物超電導薄膜などの薄膜を形成することが可能で、また、CVD用原料溶液供給装置の吹き出し口から気化器本体内に噴霧するミスト状の原料溶液の供給速度を速くしても、ミスト状の原料溶液は第二の加熱手段に接触して直ちに気化するため、気化効率が向上し、成膜効率を向上させることができることを究明し、本発明を完成したのである。

## 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明のCVD用原料溶液気化装置の一例を図面を用いて説明する。図1は本発明に係るCVD用原料溶液気化装置を備えた酸化物超電導体の製造装置の一例を示すものである。この酸化物超電導体の製造装置は、CVD用原料溶液供給装置30と、原液供給装置40と、CVD用原料溶液気化装置50と、CVD反応装置60とから概略構成されている。

【0015】原料溶液供給装置30は、筒状の原料溶液供給部31と、該供給部31の外周を取り囲んで設けられた筒状で先端まり状のアトマイズガス供給部32と、該アトマイズガス供給部32の先端部を除いた外周を取り囲んで設けられた筒状のシールドガス供給部33とから概略構成された3重構造のものである。

【0016】原料溶液供給部31は、後述する原液供給装置40から送り込まれてくる原料溶液34が内部に供給されるものであり、中央部には供給された原料溶液34を一時的に貯留するため液だまり35が設けられている。この液だまり35の内径は、原料溶液供給部31の上部や下部の先端部の内径よりも大きくなっている。原液供給装置40から送り込まれた原料溶液34が溜まりつつ連続的に先端に送り込まれるようになっている。このような液だまり35が設けられていると、原料溶液34中に気泡等が混入していても、気泡等は液だまり35に溜った原料溶液34の液面に浮き上がるため、先端にまで達するのを防止できる。

【0017】アトマイズガス供給部32は、原料溶液供給部31との隙間に前述の原料溶液34を霧化するためのアトマイズガスが供給されるものである。アトマイズガス供給部32の上部には、アトマイズガス用MFC(流量調整器)36aを介してアトマイズガス供給源36が接続され、アトマイズガス供給部32内にアトマイズガスを供給できるように構成されている。ここで用いられるアトマイズガスの具体例を明示するならば、アル

ゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスなどである。そして、この例の原料溶液供給装置30では、アトマイズガス供給部32の先端部と原料溶液供給部31の先端部とからノズル37が構成されている。このノズル37の先端がミスト状の原料溶液34が噴霧される吹き出し口37aである。

【0018】シールドガス供給部33は、アトマイズガス供給部32との隙間に、前記アトマイズガス供給部32を冷却するとともにノズル37をシールドするためのシールドガスが供給されるものである。シールドガス供給部33の中央部より下方の部分には外方に突出するテーパ部38が設けられている。また、シールドガス供給部33の上部には、シールドガス用MFC(流量調整器)39aを介してシールドガス供給源39が接続され、シールドガス供給部33内にシールドガスを供給できるように構成されている。ここで用いられるシールドガスの具体例を明示するならば、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスなどである。

【0019】前記構成の原料溶液供給装置30では、原料溶液34を原料溶液供給部31内に一定流量で送り込むとともにアトマイズガスをアトマイズガス供給部32に一定流量で送りこむと、原料溶液34は液だまり35に溜まりつつ原料溶液供給部31の先端に達するが、該先端の外側のアトマイズガス供給部32の先端からアトマイズガスが流れてくるので、ノズル37の吹き出し口37aから吹き出る際、原料溶液34は前記アトマイズガスにより直ちに霧化され、一定量のミスト状の液体溶液34を原料溶液気化装置50の気化器本体51内に連続的に供給することができるようになっている。また、これとともにシールドガスをシールドガス供給部33に一定流量で送り込むと、アトマイズガス供給部32ならびに原料溶液供給部31が冷却されるので該原料溶液供給部31内を流れる原料溶液34も冷却され、該原料溶液34が途中で気化するのを防止できるようになっている。さらにまた、ノズル37の外側で、かつ上方のシールドガス供給部33の先端からシールドガスが流れてくるので、該シールドガスによりノズル37の周囲がシールドされ、CVD用原料溶液気化装置内で原料溶液34が気化した原料ガスがノズル37に付着して固体原料となって再析出するのを防止できるようになっている。

【0020】このような原料溶液供給装置30の原料溶液供給部31には、原液供給装置40が原料溶液用MFC(流量調整器)41aを備えた接続管41を介して接続されている。この接続管41は、内面がフッ素樹脂でコートされたパイプなどの耐薬品性に優れたものが使用される。原液供給装置40は、収納容器42と、加圧源43を具備し、収納容器42の内部には原料溶液34が収納されている。収納容器42は、ガラス瓶などの耐薬品性に優れたものが使用される。前記加圧源43は、収納容器42内にHeガス等を供給することにより収納容器

42内を加圧して収納容器42内に満たされた原料溶液34を接続管41に一定流量で排出できるようになっている。

【0021】収納容器42に収納されている原料溶液34は、成膜するべき目的化合物の構成金属元素の有機金属錯体、金属アルコキシドなどの金属有機化合物を、目的化合物の組成比となるように複数種混合して有機溶媒に溶解したものである。これらの金属有機化合物および有機溶媒の具体例を明示するならば、Y-Ba-Cu-O系酸化物超電導体を成膜する場合に用いられるY(thd)₃、Ba(thd)₃、またはBa(thd)₃·phen、Cu(thd)₂等(thd=2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン)の有機金属錯体、および、テトラヒドロフラン(THF)、イソプロパノール、トルエン、ジグリム(2,5,8-トリオキサン)などの有機溶媒である。

【0022】一方、原料溶液供給装置30の下方には原料溶液気化装置50が配設されている。この原料溶液気化装置50は、容器状の気化器本体51を備えている。この気化器本体51の上部には取り付け口52が形成されており、この取り付け口52から原料溶液供給装置30の中央部から先端部のノズル37にかけて気化器本体51内に収納されて、原料溶液供給装置30の吹き出し口37aからミスト状の原料溶液34が気化器本体51内に噴霧されるようになっている。

【0023】この気化器本体51の外部には、気化器本体51の内部を加熱するための第一の加熱手段としてヒータ53が付設されている。また、気化器本体51内に配設された原料溶液供給装置30の吹き出し口37aの前方で、気化器本体51の中央には、第二の加熱手段54が配設されている。第二の加熱手段54は、吹き出し口37aから噴霧されたミスト状の原料溶液34を気化させるためのものであり、熱容量の大きい多数の塊54aの集合体からなり、その材質としては、原料溶液34に対して不活性であり、しかも酸化や熱に対して安定な金属やセラミックスなどが用いられ、例えば、ステンレス鋼球、ハステロイ球、Ag球、Au球、アルミナ球を用いることができるが、この中でも低コストの点からステンレス鋼球を用いるのが好ましい。塊54aの形状としては、特に限定されず、球状以外に、四角ブロック状や柱状、錐状などであってもよい。塊54aの大きさは、球状である場合、径1~5mm程度とされる。

【0024】この第二の加熱手段54は、熱容量が大きいものであるので、前述のヒータ53により気化器本体51内が原料溶液34の気化温度以上の一定温度に加熱されると、該第二の加熱手段54も原料溶液34の気化温度以上の一定温度に加熱されるので、原料溶液供給装置30の吹き出し口37aからミスト状の原料溶液34を噴霧されると、ミスト状の原料溶液34が第二の加熱手段53に接触して直ちに気化し、原料ガスが得られる。このような第二の加熱手段54が、気化器本体51

内に配設されていないと、気化器本体51内に供給するミスト状の原料溶液34の供給速度を速くした場合、原料溶液34を十分に気化させることができず、気化効率をあまり向上させることができないだけでなく、長時間に渡って良好な酸化物超電導薄膜を成膜することが困難である。

【0025】前記多数の塊54aは、受け皿55に収容されている。この受け皿55は、原料溶液34がこれら多数の塊54aに接触して得られた原料ガスが透過し、効率よくCVD反応装置60に供給できるようにするために、網目状であることが好ましい。この受け皿55の材質としては、原料溶液34に対して不活性であり、しかも酸化や熱に対して安定な金属が用いられる。

【0026】また、気化器本体51の取り付け口52には、気化器本体51内に配設された原料溶液供給装置30の吹き出し口37aに原料ガスが到達するのを防止するカバー56が設けられている。このカバー56は、外方に広がる先端部を有した管状のものであり、気化器本体51内に配設された原料溶液供給装置30の中央部および先端部37の周囲を取り囲んでいる。このカバー56の材質としては、原料溶液34に対して不活性であり、しかも酸化や熱に対して安定な金属が用いられる。この酸化物超電導導体の製造装置では、気化器本体51から原料ガスをCVD反応装置60に取り出す取り出しが小さいため、気化器本体51内では図1の矢印で示すような原料ガス等の循環渦が形成されていると考えられるが、前述のようなカバー56が設けられていないと、原料ガスの循環渦が吹き出し口37aに付着して固体原料となって再析出してしまう恐れがある。このような原料溶液気化装置50は、輸送管57を介してCVD反応装置60に接続されている。

【0027】このCVD反応装置60は、石英製の反応チャンバ61を有し、この反応チャンバ61は、横長の両端を閉じた筒型のもので、隔壁(図示略)によって図1の左側から順に基材導入部62と反応生成室63と基材導出部64に区画されている。更に、基材導入部62にはテープ状の基材65を導入するための導入孔が形成されるとともに、基材導出部64には基材65を導出するための導出孔が形成されており、また、導入孔と導出孔の周縁部には、図面では省略されているが基材65を通過させている状態で各孔の隙間を閉じて基材導入部62と基材導出部64を気密状態に保持する封止部材が設けられている。また、反応生成室63の天井部には、反応生成室63に連通する三角型のガス拡散部66が取り付けられている。

【0028】一方、CVD反応装置60の外部には、基材導入部62の反応生成室63側方の部分から基材導出部64の反応生成室63側方の部分を覆う加熱ヒータ67が設けられ、基材導入部62が不活性ガス供給源68に、また、基材導出部64が酸素ガス供給源69にそれ

それ接続されている。また、ガス拡散部 6 6 には気化器本体 5 1 と接続された輸送管 5 7 が接続されている。この輸送管 5 7 の周囲には原料ガスが原料溶液 3 4 となつて析出するのを防止するためのヒータ 5 7 a が設けられている。なお、輸送管 5 7 の途中部分には、酸素ガス供給源 5 8 が分岐接続され、輸送管 5 7 内に酸素ガスを供給できるように構成されている。

【0029】また、前記CVD反応装置 6 0 の底部に排気管 7 0 が設けられており、真空ポンプ 7 1 を備えた圧力調整装置 7 2 に接続されていて、CVD反応装置 6 0 の内部のガスを排気できるようになっている。更に、CVD反応装置 6 0 の基材導出部 6 4 の側方側には、CVD反応装置 6 0 内を通過する基材 6 5 を巻き取るためのテンションドラム 7 3 と巻取ドラム 7 4 とからなる基材搬送機構 7 5 が設けられている。また、基材導入部 6 2 の側部側には、基材 6 5 をCVD反応装置 6 0 に供給するためのテンションドラム 7 6 と送出ドラム 7 7 とからなる基材搬送機構 7 8 が設けられている。

【0030】次に前記のように構成された原料溶液気化装置 5 0 を備えた酸化物超電導導体の製造装置を用いて原料溶液 3 4 を気化させた原料ガスを反応チャンバ 6 1 に送り、反応チャンバ 6 1 においてテープ状の基材 6 5 上に酸化物超電導薄膜を形成し、酸化物超電導導体を製造する場合について説明する。

【0031】図1に示す製造装置を用いて酸化物超電導導体を製造するには、まず、テープ状の基材 6 5 と原料溶液 3 4 を用意する。この基材 6 5 は、長尺のものを用いることができるが、特に、熱膨張係数の低い耐熱性の金属テープの上面にセラミックス製の中間層を被覆してなるものが好ましい。前記耐熱性の金属テープの構成材料としては、銀、白金、ステンレス鋼、銅、ハステロイ(C 276 等)などの金属材料や合金が好ましい。また、前記金属テープ以外では、各種ガラステープあるいはマイカテープなどの各種セラミックスなどからなるテープを用いても良い。次に、前記中間層を構成する材料は、熱膨張係数が金属よりも酸化物超電導導体の熱膨張係数に近い、YSZ(イットリウム安定化ジルコニア)、SrTiO<sub>3</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LaAlO<sub>3</sub>、LaGaO<sub>3</sub>、YAlO<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>などのセラミックスが好ましく、これらの中でもできる限り結晶配向性の整ったものを用いることが好ましい。

【0032】次に酸化物超電導導体をCVD反応により生成させるための原料溶液 3 4 は、成膜するべき目的化合物の構成金属元素の有機金属錯体、金属アルコキシドなどの金属有機化合物を、目的化合物の組成比となるように複数種混合し、THFなどの有機溶媒に溶解させたものを用いることができる。このような原料溶液 3 4 を用意したならば、収納容器 4 0 に満たしておく。

【0033】前記のテープ状の基材 6 5 を用意したならば、これを反応チャンバ 6 1 内に基材搬送機構 7 8 によ

り基材導入部 6 2 から所定の移動速度で送り込むとともに基材搬送機構 7 5 の巻取ドラム 7 4 で巻き取り、更に反応生成室 6 3 内の基材 6 5 を加熱ヒータ 6 7 で所定の温度に加熱する。なお、基材 6 5 を送り込む前に、不活性ガス供給源 6 8 から不活性ガスをバージガスとして反応チャンバ 6 1 内に送り込み、同時に圧力調整装置 7 2 を作動させて反応チャンバ 6 1 の内部のガスを抜くことで反応チャンバ 6 1 内の空気等の不用ガスを排除して内部を洗浄しておくことが好ましい。

【0034】基材 6 5 を反応チャンバ 6 1 内に送り込んだならば、酸素ガス供給源 6 9 から反応チャンバ 6 1 内に酸素ガスを送り、更に、加圧源 4 3 ならびにMFC 4 1 a により収納容器 4 2 から原料溶液 3 4 を流量 0.1 ~ 1.0 c c m 程度で原料溶液供給部 3 1 内に送液し、これと同時にアトマイズガスをアトマイズガス供給部 3 2 に流量 200 ~ 300 c c m 程度で送り込むとともにシールドガスをシールドガス供給部 3 3 に流量 200 ~ 300 c c m 程度で送り込む。また、同時に圧力調整装置 7 2 を作動させ反応チャンバ 6 1 の内部のガスを排気する。この際、シールドガスの温度は、室温程度になるよう調節しておく。また、原料溶液気化装置 5 0 の気化器本体 5 1 の内部温度が前記原料のうちの最も気化温度の高い原料の気化に適した 200 ~ 300 ℃ 程度の範囲内の一定温度になるようにヒータ 5 3 により調節することにより、第二の加熱手段 5 4 も最も気化温度の高い原料の気化に適した 200 ~ 300 ℃ 程度の範囲内の一定温度に加熱する。

【0035】すると、原料溶液 3 4 は液だまり 3 5 に溜まりつつ原料溶液供給部 3 1 の先端に達し、この後、吹き出し口 3 7 a から吹き出る際、アトマイズガス供給部 3 2 から流れてくるアトマイズガスにより直ちに霧化されるので、一定流量のミスト状の原料溶液 3 4 が気化器本体 5 1 内に連続的に供給される。そして、吹き出し口 3 7 a から気化器本体 5 1 内に噴霧されたミスト状の原料溶液 3 4 は第二の加熱手段 5 4 に接触して直ちに気化し、原料ガスが得られる。さらにこの原料ガスは輸送管 5 7 を介してガス拡散部 6 6 に連続的に供給される。この時、輸送管 5 7 の内部温度が前記原料のうちの最も気化温度の高い原料の最適温度になるようにヒータ 5 7 a により調節しておく。また、この時、酸素ガス供給源 5 8 から酸素ガスを供給して原料ガス中に酸素を混合する操作も行う。

【0036】次に、反応チャンバ 6 1 の内部においては、輸送管 5 7 の出口部分からガス拡散部 6 6 に出た原料ガスが、拡散しながら反応生成室 6 3 側に移動し、反応生成室 6 3 の内部を通り、次いで基材 6 5 の近傍を移動してガス排気管 7 0 に引き込まれるように移動する。従って、加熱された基材 6 5 の上面側で原料ガスを反応させて酸化物超電導薄膜を生成させることができる。以上の成膜操作を所定時間継続して行なうことにより、基

材65上に所望の厚さの膜質の安定した酸化物超電導薄膜を備えた酸化物超電導導体80を得ることができる。

【0037】前記した酸化物超電導導体の製造装置においては、前述の構成の原料溶液気化装置（原料気化手段）50が備えられているので、独立した原料溶液供給装置（原料供給手段）30の吹き出し口37aからミスト状の原料溶液34を供給量を制御しながら気化器本体51内に送り込むことで、順次原料溶液34を気化させることができるために、酸化物超電導薄膜の成膜速度制御が容易で、長時間に渡って良好な酸化物超電導薄膜を成膜することができる。また、原料溶液気化装置50にあっては、気化器本体51の外部に気化器本体51内を加熱するためのヒータ53が設けられ、かつ、気化器本体51内に配設された原料溶液供給装置30の吹き出し口37aの前方に第二の加熱手段54が設けられたことにより、ヒータ53により気化器本体51内が原料溶液34の気化温度以上の一定温度に加熱すると、該第二の加熱手段54も原料溶液34の気化温度以上の一定温度に加熱することができるので、原料溶液供給装置30の吹き出し口37aからミスト状の原料溶液34が噴霧されると、ミスト状の原料溶液34が第二の加熱手段53に接触して直ちに気化するので、気化効率が向上し、従つて、従来より原料溶液34の供給速度を速くしても、原料溶液34を十分気化させることができるので、酸化物超電導薄膜の成膜効率を向上させることができる。さらに、この原料溶液気化装置50にあっては、酸化物超電導導体の製造装置に備えられると、前述のように原料溶液34を十分気化させることができるので、気化器本体51内に一定量のミスト状の原料溶液34を連続的に供給することによって、原料ガスも反応チャンバ61に一定量連続的に供給することができるので、反応チャンバ61の反応圧力や温度等の条件が変動しにくくなり、基材65の長さ方向に対して膜質や超電導特性の安定した良好な酸化物超電導薄膜を形成することができる。また、この原料溶液気化装置50にあっては、気化器本体51の取り付け口52にカバー56が設けられたことにより、原料溶液供給装置30の吹き出し口37aに原料ガスが到達するのを防止でき、よって原料ガスの循環渦がノズル37に付着して固体原料となって再析出することなく、吹き出し口37aに液づまり等が発生することを防止することができ、長時間に渡って連続蒸着が可能である。また、気化器本体51内に原料溶液を供給する原料溶液手段として前述の構成の原料溶液供給装置30を用いたことにより、ミスト状の原料溶液34を供給量を制御しながら気化器本体51内に送り込むことが可能で、一定量のミスト状の原料溶液34を連続的に供給することができる。

## 【0038】

## 【実施例】

(実施例) 図1に示す構成の酸化物超電導導体の製造裝

置を用いてY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体を以下のようにして作製した。CVD用原料溶液気化装置は図1に示す形状のものを用いた。原料溶液として、Y(thd), Ba(thd), Cu(thd)をモル比でY:Ba:Cu=1.0:2.4:3.3に混合したものジグリム溶液に溶解したものの収納容器に貯留した( $thd = 2,2,6,6\text{-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン}$ )。一方、気化器本体内に配設された原料溶液供給装置の吹き出し口の前方に設ける第二の加熱手段として、多数の径5mm程度のステンレス球を用いた。前記原料溶液を加圧源ならびに液体微量MFCにより流速1.0ml/分で原料溶液供給部に連続的に供給した。これと同時にアトマイズガスとしてArをアトマイズガス供給部に流量300ccm程度で送り込むとともにシールドガスとしてArをシールドガス供給部に流量300ccm程度で送り込んだ。以上の操作により、一定量のミスト状の原料溶液を気化器本体内に連続的に供給することができ、気化本体内に供給されたミスト状の原料溶液はステンレス球に接触して直ちに気化し、原料ガスが得られ、さらにこの原料ガスを反応チャンバに一定量連続的に供給することができた。この時の気化器本体および輸送管の温度は240°Cとした。

【0039】反応チャンバ内の基材移動速度1.2m/h、基材加熱温度760°C、リアクタ内圧力5トール、酸素ガス供給源からの酸素ガス流量を50~100ml/minに設定して、基材上にY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導薄膜を連続的に形成し、YBCOテープを作製した。ここで基材としては、ハステロテープ上にイオンビームアシストスパッタリング法によりYSZ(イットリウム安定化ジルコニア)面内配向中間層を形成したものの(幅1cm×長さ~30cm×厚さ0.02cm)を用いた。

【0040】(比較例)気化器本体内に第二の加熱手段が配設されていないCVD用原料溶液気化装置が備えられた以外は図1の酸化物超電導導体の製造装置と同様の酸化物超電導導体の製造装置を用い、前述の実施例と同様にして基材上に酸化物超電導薄膜を形成し、YBCOテープを作製した。

【0041】実施例ならびに比較例で作製したYBCOテープ(テープ状のY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導導体)を、それぞれテープの中央部分側に対し、スパッタ装置によりAgコーティングを施し、更に両端部側にそれぞれAgの電極を形成し、Agコーティング後に純酸素雰囲気中にて500°Cで2時間熟処理を施して測定試料とした。そして、これら試料を液体窒素で77Kに冷却し、外部磁場0T(テスラ)の条件で各試料における長さ方向ごとの臨界電流密度(Jc)を測定した結果を図2に示す。図2中、実線①は実施例で得られた酸化物超電導導体の長さ方向の位置ごとの臨界電流密度を示すものであり、破線②は比較例で得られた酸化物超電導

導体の長さ方向の位置ごとの臨界電流密度を示すものである。

【0042】図2から明らかなように、実施例で得られたYBCOテープは、長さ方向の臨界電流密度のばらつきが少なく、しかもいすれの箇所においても臨界電流密度が $10^3 \text{ A/cm}^2$  (77K, 0T) 以上の特性が得られ、基材の長さ方向に対して超電導特性の安定した良好な酸化物超電導薄膜が形成されていることが分る。また、実施例では、酸化物超電導薄膜の厚さは $1 \mu\text{m}$ が得られており、作製速度が $1.2 \text{ m/h}$ であり、従来と比べて数倍の作製速度を達成することができ、優れた特性を有する長尺の酸化物超電導導体を高速で作製する事が明かとなった。これに対して比較例で得られたYBCOテープは、長さ方向の臨界電流密度のばらつきが大きく、また、ある箇所によっては臨界電流密度が $10^3 \text{ A/cm}^2$  (77K, 0T) 未満の値を示しており、基材の長さ方向に対して超電導特性が不安定な酸化物超電導薄膜が形成されていることが分る。

【0043】また、実施例、比較例において原料溶液気化装置の気化器本体内に供給する原料溶液の供給速度を $0 \sim 10 \text{ ml/min}$  の範囲で変更したときの基材上に形成されるY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導薄膜の厚さを測定した結果を図3に示す。図3中、実線③は実施例での原料溶液の供給速度と、Y-Ba-Cu-O系の酸化物超電導薄膜の厚さとの関係を示すものであり、破線④は比較例での原料溶液の供給速度と、Y-Ba-Cu-O系の酸化物超電導薄膜の厚さとの関係を示すものである。図3から明らかなように、実施例では、原料溶液の供給速度が $10 \text{ ml/min}$  になるまでリニアに膜厚も増加が認められ、成膜速度の大幅な改善が認められる。また、実施例では、原料溶液の供給速度を $10 \text{ ml/min}$  としても、原料溶液の気化が十分におき、長尺の酸化物超電導導体の作製速度を従来より数倍速くすることができることが分る。これは、実施例では、気化器内に供給されるミスト状の原料溶液がステンレス球に接触して直ちに気化するので、気化効率が大きく向上したためであると考えられる。これに対して比較例では、原料溶液の供給速度が $1 \text{ ml/min}$  以上では、膜厚が増加しない傾向が認められた。これは、原料溶液の供給速度を $1 \text{ ml/min}$  以上にすると、液供給が過剰になり、気化速度が平行に達してしまったことを示している。

#### 【0044】

【発明の効果】以上説明したように本発明の請求項1記載のCVD用原料溶液気化装置にあっては、前述の構成としたことにより、独立した原料溶液供給装置（原料供給手段）の吹き出し口からミスト状の原料溶液を供給量を制御しながら気化器本体内に送り込むことで、順次原料溶液を気化させることができるために、酸化物薄膜の成膜速度制御が容易で、長時間に渡って良好な酸化物薄膜を成膜することができる。また、この原料溶液気化装置

にあっては、気化器本体外部に気化器本体内を加熱するための第一の加熱手段が設けられ、かつ、気化器本体内に配設された原料溶液供給装置の吹き出し口の前方に第二の加熱手段が設けられたことにより、第一の加熱手段により気化器本体内を原料溶液の気化温度以上の一定温度に加熱すると、第二の加熱手段も原料溶液の気化温度以上の一定温度に加熱することができる所以、原料溶液供給装置の吹き出し口からミスト状の原料溶液が噴霧されると、ミスト状の原料溶液が第二の加熱手段に接触して直ちに気化するので、気化効率が向上し、従って、従来より原料溶液の供給速度を速くしても、原料溶液を十分気化させることができるので、酸化物薄膜の成膜効率を向上させることができる。さらに、この原料溶液気化装置は薄膜形成装置に備えられると、前述のように原料溶液を十分気化させることができるので、気化器本体内に一定量のミスト状の原料溶液を連続的に供給することによって、原料ガスも反応チャンバに一定量連続的に供給することができ、反応チャンバの反応圧力や温度等の条件が変動しにくくなるので、基材の長さ方向に対して膜質や特性の安定した良好な酸化物薄膜を形成することができる。

【0045】請求2記載の原料溶液気化装置にあっては、特に、気化器本体の取り付け口に原料溶液供給装置の吹き出し口に原料ガスが到達するのを防止するカバーが設けられたことにより、原料ガスの循環渦がノズルに付着して固体原料となって再析出することがなく、原料ガスがノズルに付着して吹き出し口に液づまり等が発生することを防止することができ、長時間に渡って連続蒸着が可能である。請求項3記載の原料溶液気化装置にあっては、特に、気化器本体内に吹き出し口が配設される原料溶液供給装置が、内部に原料溶液が供給される筒状の原料溶液供給部と、該供給部の外周を取り囲んで設けられ、前記原料溶液供給部との隙間に前記原料溶液を霧化するためのアトマイスガスが供給される筒状で先端まり状のアトマイスガス供給部を備えてなるものであるので、ミスト状の原料溶液を供給量を制御しながら気化器本体内に送り込むことが可能で、一定量のミスト状の原料溶液を連続的に供給することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るCVD用原料溶液気化装置を備えた酸化物超電導導体の製造装置の一例を示す構成図である。

【図2】 実施例、比較例で得られたYBCOテープの長さ方向ごとの臨界電流密度を示す図である。

【図3】 原料溶液の供給速度と、Y-Ba-Cu-O系の酸化物超電導薄膜の厚さとの関係を示す図である。

【図4】 従来のCVD用原料溶液気化装置を備えた酸化物超電導導体の製造装置の一例を示す構成図である。

【図5】 従来のCVD用原料溶液気化装置を備えた酸化物超電導導体の製造装置のその他の例を示す構成図である。

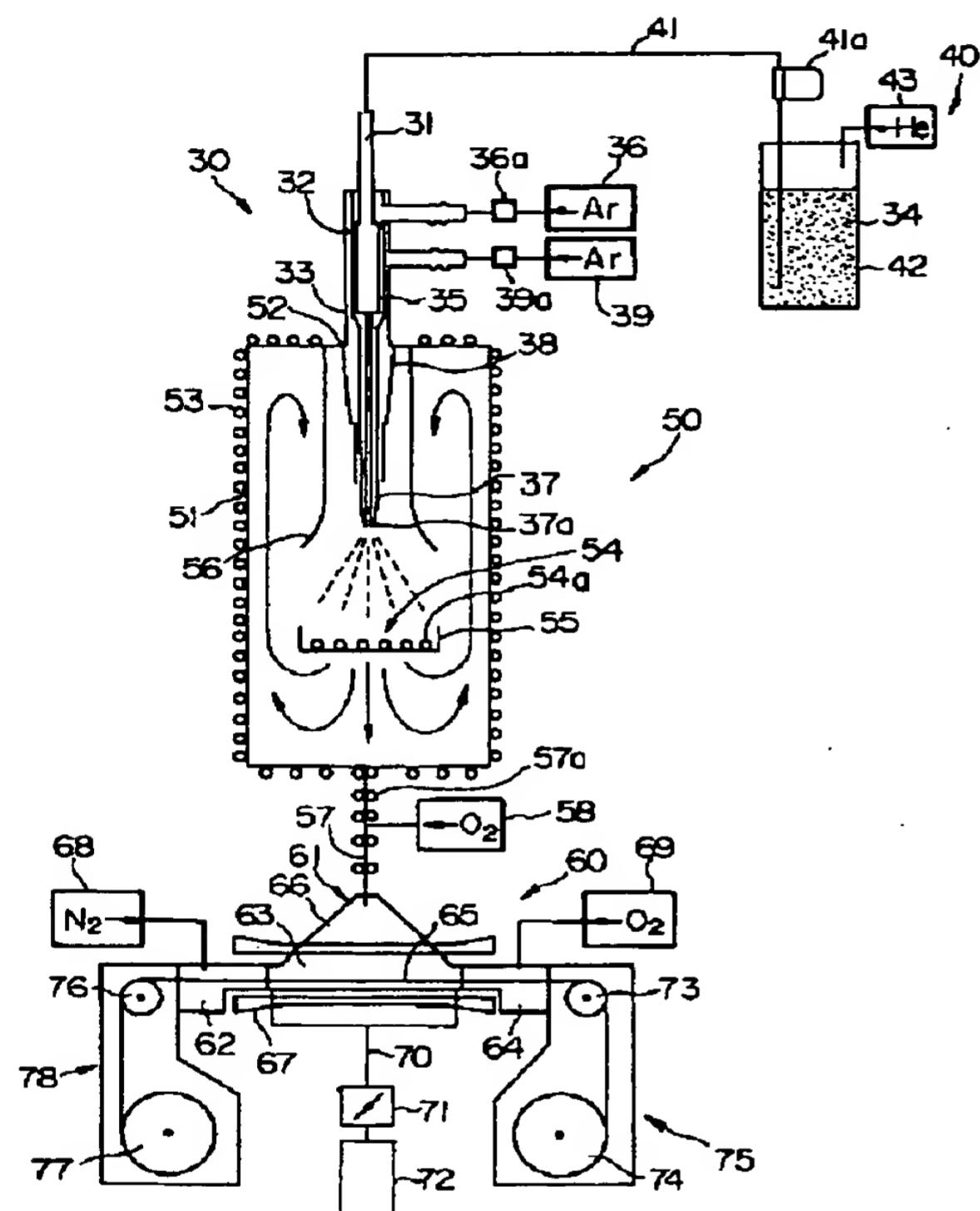
ある。

【符号の説明】

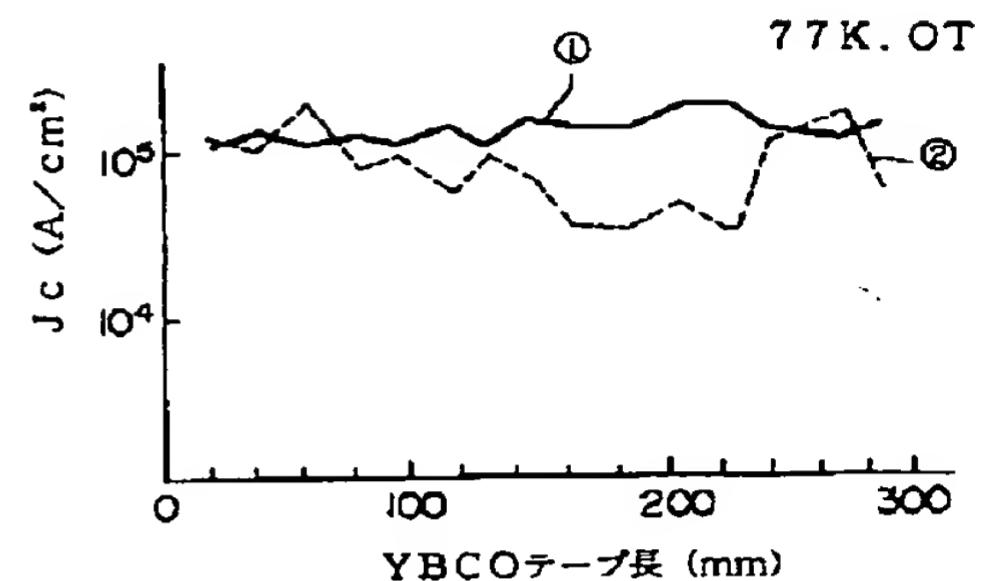
30 … 原料溶液供給装置、37a … 吹き出し口、34 … 原料溶液、50 … 原料溶液気化装置、51 … 気化

器本体、52 … 取り付け口、53 … ヒータ（第一の加熱手段）、54 … 第二の加熱手段、54a … 塊、56 … カバー。

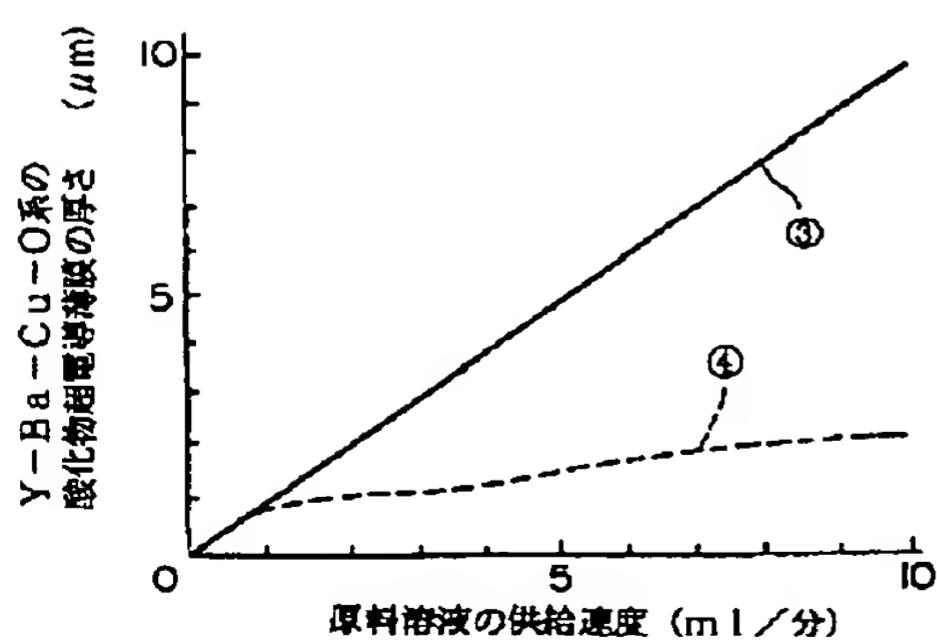
【図 1】



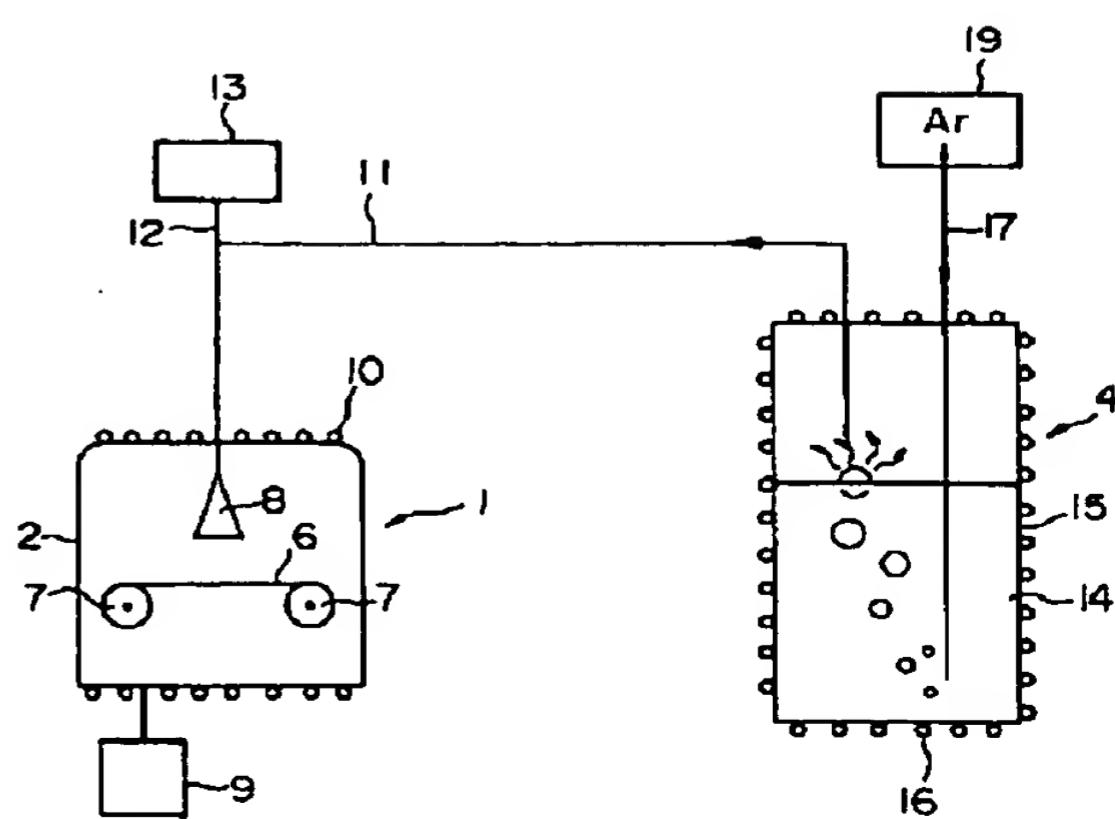
【図 2】



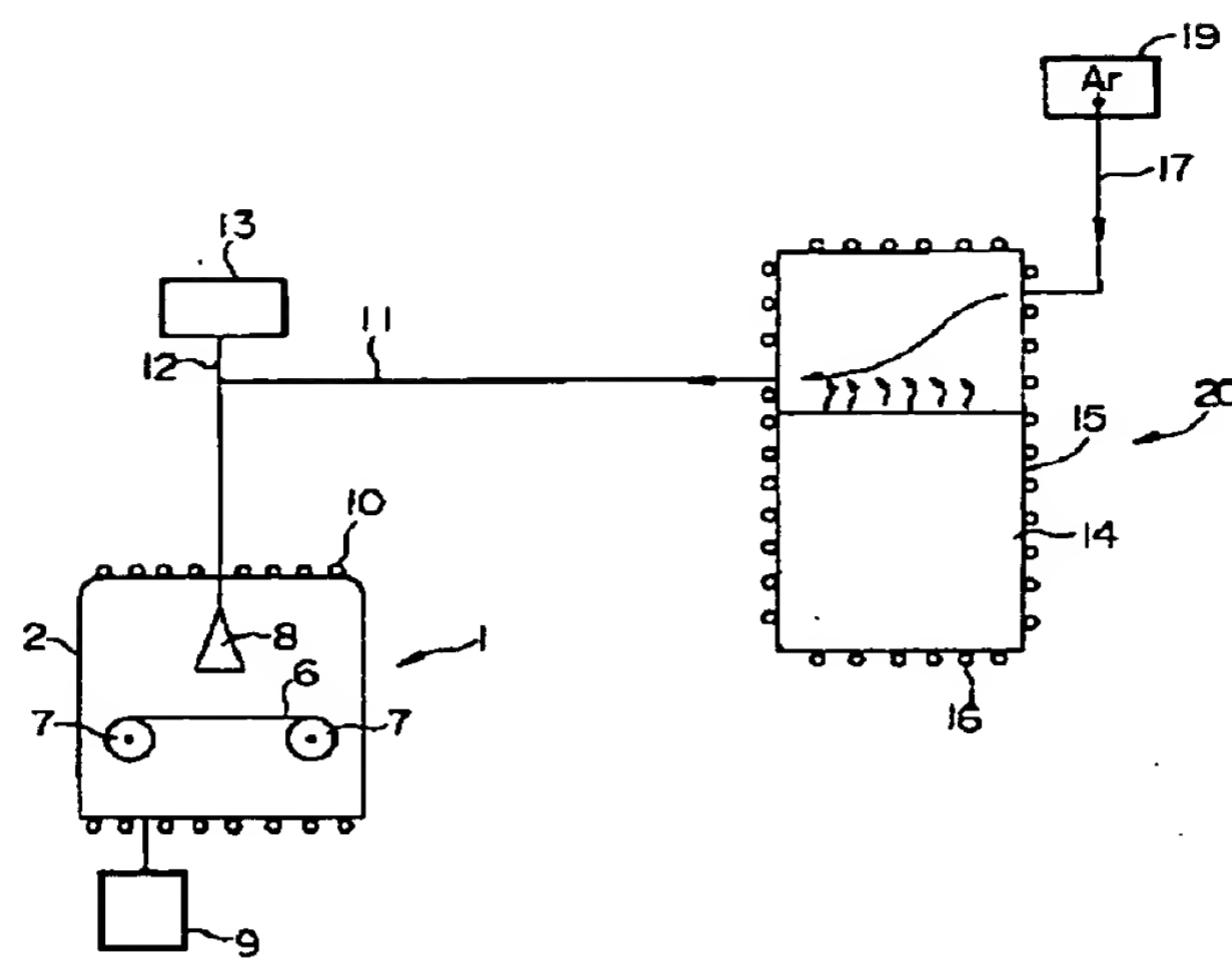
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 隆

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(72)発明者 長屋 重夫

愛知県名古屋市緑区大高町字北関山20番  
地の1 中部電力株式会社電力技術研究所  
内

(72)発明者 下之園 隆明

愛知県名古屋市緑区大高町字北関山20番  
地の1 中部電力株式会社電力技術研究所  
内